

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenl gungsschrift  
⑯ DE 198 60 361 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 F 7/21**

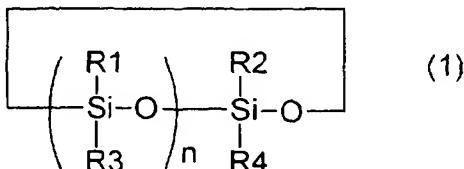
⑯ Anmelder:  
ESPE Dental AG, 82229 Seefeld, DE  
⑯ Vertreter:  
Abitz & Partner, 81679 München

⑯ Aktenzeichen: 198 60 361.4  
⑯ Anmeldetag: 24. 12. 1998  
⑯ Offenlegungstag: 29. 6. 2000

⑯ Erfinder:  
Bissinger, Peter, Dr., 82297 Steindorf, DE; Gasser, Oswald, Dr., 82229 Seefeld, DE; Guggenberger, Rainer, Dr., 82211 Herrsching, DE; Soglowek, Wolfgang, Dr., 86911 Dießen, DE; Eckhardt, Gunther, Dr., 82346 Andechs, DE  
⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:  
DE 196 48 283 A1  
DE 38 38 587 A1  
DE 37 41 575 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑯ Vernetzbare Monomere auf Cyclosiloxanbasis, deren Herstellung und deren Verwendung in polymerisierbaren Massen  
⑯ Die Erfindung betrifft cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane der allgemeinen Formel (1):



scher Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung oder mindestens einer Epoxid-Funktion und mindestens 4 bis 50 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, wobei Z vorzugsweise OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, Vinylcyclopropyl, Norbornenyl, Oxetanyl, 3,4-Epoxy cyclohexyl und Alkenyl linear oder verzweigt mit 1 bis 20, ...

in welcher bedeuten:  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Fluoralkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen,

R<sup>3</sup>: H, R<sup>5</sup>Z,  
R<sup>4</sup>: R<sup>6</sup>-(A-R<sup>6</sup>)<sub>c</sub>-SiX<sub>a</sub>R<sup>7</sup>b,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>: Alkylene linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Alkenylene linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Cycloalkylene mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Cycloalkenylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Alkarylen mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen mit bis zu 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, N, S,

R<sup>7</sup>: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, Alkylaryl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen, Arylalkyl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen,

Z: ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer organi-

DE 198 60 361 A 1

DE 198 60 361 A 1

# DE 198 60 361 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft vernetzbare Monomere auf Cyclosiloxanbasis, deren Herstellung und deren Verwendung in polymerisierbaren Massen. Insbesondere betrifft die Erfindung Sol-Gel-kondensierbare Cyclosiloxan(meth)acrylate sowie 5 harzartige Zusammensetzungen, erhältlich durch hydrolytische Kondensation eines oder mehrerer hydrolysierbarer und kondensierbarer Cyclosiloxan(meth)acrylate.

## Stand der Technik

- 10 Nicht-cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane sowie Polykondensate auf der Basis hydrolytisch kondensierbarer Siloxane für den Einsatz im Laebereich sind bereits aus der EP-0 450 624-A2 bekannt. Durch die Struktur dieser Verbindungen bedingt, eignen sich diese besonders zur Herstellung von Beschichtungsmitteln, Klebstoffen und Dichtungs-massen.
- 15 Kieseläsäure(hetero)polykondensate, die mit organischen Gruppen modifiziert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung sind bereits in großer Zahl bekannt (DE-A-38 35 968, DE-A-40 11 045). Derartige Kondensate finden für die ver-schiedensten Zwecke Verwendung, beispielsweise als Formmassen, Læcke und Überzüge.
- Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse besteht ein ständiges Bedürfnis nach Mo-20 difizierung der bereits bekannten Verbindungen, um neue Anwendungsgebiete zu erschließen und um deren Eigenschaf-ten für bestimmte Zwecke zu optimieren.
- Im Dentalbereich besteht besonders die Anforderung nach schrumpffarmen, durch radikalische Polymerisation aus-härbaren Massen mit guten physikalischen Parametern, wie Biege- und Druckfestigkeit und Härte. Ein ständiger Bedarf besteht auch nach Mischungen, die eine toxikologisch unbedenkliche Menge an Restmonomeren, also solchen Monome-ren, die nicht im polymerisierten Netzwerk eingebunden sind, besitzen.

## 25 Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Klasse von Monomeren zur Verfügung zu stellen, die sich be-sonders für den Einsatz im dentalen Gebiet eignen. Ebenso soll es möglich sein, aus diesen Monomeren harzartige Zu-sammensetzungen, die – gegebenenfalls in Anwesenheit von Initiatoren – photochemisch, thermisch oder chemisch aus-30 härbbar sind, herzustellen.

## Lösung

Erfundungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch cyclische Siloxane, die Sol-Gelkondensierbare Gruppen und 35 gleichzeitig radikalisch polymerisierbare Gruppen besitzen und somit eine Bindung in ein dreidimensionales Netzwerk aus Füllstoffen, die gegebenenfalls oberflächenbehandelt sind, und aus gegebenenfalls weiteren reaktiven Mono-meren ermöglichen.

Ungewöhnlich und überraschend zugleich ist der Sachverhalt, daß trotz allgemein niedriger Viskosität der als Aus-gangssubstanzen verwendeten Siloxane, Massen mit hohen Druck- und Biegefestigkeiten erhalten werden können.

40 Die Verwendung von cyclisch-anorganischen, im Gegensatz zu linearen oder verzweigten organischen Verbindungen ist unter anderem vorteilhaft, da diese ein relativ wenig kompressibles, chemisch stabiles Netzwerk ergeben. Die Substi-tuenten an der zentralen Ringstruktur sind gleichmäßig in die Raumrichtungen orientiert, was zu einem äußerst homoge-nen Netzwerk führt. Bruchstellen können dadurch vermieden werden.

Besonders interessante Eigenschaften lassen sich durch Cokondensate der erfundungsgemäßen Monomere auf Cyclo-siloxanbasis mit organischen Monomeren, die beispielsweise in der EP-0 450 624-A2 beschrieben sind, erhalten. Insbe sondere läßt sich der Vernetzungsgrad des ausgehärteten, radikalisch polymerisierten Werkstoffes erhöhen.

Solche Co-Kondensate lassen sich als Co- und Terpolymere von Hydrolysaten (führt zu randomisierten Co- und Ter-polymeren) oder Vorkondensate (führt zu Block-Co- und -Terpolymeren) von Vertretern der Formeln (1) mit (2) sowie 45 (7), (8) oder (9) auffassen. Hierin sind beide Möglichkeiten gemeint. Diese Co- und Terkondensate gehorchen der später angeführten allgemeinen Formel (1a).

## Definitionen

Unter den Begriffen Alkyl bzw. Alkylrest, Alkenyl bzw. Alkenylrest und Aryl bzw. Arylrest sind nachfolgend die im 55 Rahmen dieser Erfindung zu verstehenden Definitionen angegeben.

Für Alkyl sind beispielsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen denkbar. Be-sonders bevorzugte Alkylreste im allgemeinen sind geradkettige oder verzweigte oder cyclische Reste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl, Octa-decyl.

Als Alkenylreste sind beispielsweise geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen denkbar. Bevorzugte Alkenylreste sind geradkettige oder verzweigte oder cyclische Reste, wie Vinyl, Allyl, und 2-Butenyl.

Als Arylreste sind solche mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen zu verstehen. Bevorzugte Definitionen für Aryl-60 resten sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl.

Im Laufe der Erfindung erwähnte Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy carbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen-, Arylen- und Alkylenarylenreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Al-kyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek- und tert-Butoxy, Mono-

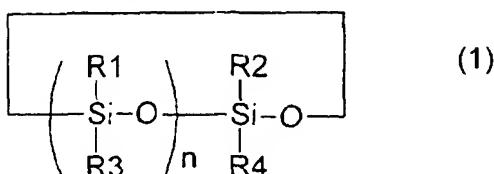
# DE 198 60 361 A 1

methylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetoxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Tolyl.

Alle genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, beispielsweise Halogen, Alkyl, Hydroxalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Nitro, Epoxy,  $\text{SO}_3\text{H}$  oder  $\text{PO}_3\text{H}_2$ . Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt. 5

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäßen cyclischen Sol-Gel-kondensierbaren Siloxane besitzen die allgemeine Formel (1): 10



in der die Variablen wie folgt definiert sind:

$\text{R}^1, \text{R}^2$ : Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Fluoralkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, 20

$\text{R}^3$ : H,  $\text{R}^5$ ,

$\text{R}^4$ :  $\text{R}^6-(\text{A}-\text{R}^6)_c-\text{SiX}_2\text{R}^7_b$ ,

$\text{R}^5, \text{R}^6$ : Alkylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Alkenylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Cycloalkylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Cycloalkenylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Alkarylen mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen mit bis zu 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, N, S. 25

$\text{R}^7$ : Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, Alkylaryl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen, Arylalkyl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen, 30

Z: ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer organischer Rest mit mindestens einer  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung oder mindestens einer Epoxid-Funktion und mindestens 4 bis 50 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, wobei Z vorzugsweise  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ , Vinylcyclopropyl, Norbornenyl, Oxetanyl, 3,4-Epoxy cyclohexyl und Alkenyl linear oder verzweigt mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen ist. 35

A: O, S,  $\text{NHC}(\text{O})\text{O}$ ,  $\text{NHC}(\text{O})\text{NR}^8$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{NH}$ ,  $\text{OC}(\text{O})$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{O}$ .

X: H, Halogen, Hydroxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl,  $\text{NR}^8_2$ , Alkoxy, Alkoxy carbonyl, wobei die Acyl-, Alkyl- und Alkoxyreste 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome aufweisen.

$\text{R}^8$ : H, Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 7 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen,

n: 2 bis 16, bevorzugt 2 bis 10.

a: 1, 2 oder 3,

b: 0, 1 oder 2,

mit der Maßgabe, daß  $a + b = 3$ , und

c: 0 oder 1.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind harzartige Zusammensetzungen, die gegebenenfalls in Anwesenheit von Initiatoren photochemisch, thermisch oder chemisch härtbar sind, auf der Basis von polymerisierbaren Polysiloxanen. Solche Polysiloxane sind erhältlich durch Sol-Gel-Kondensation von 45

A1, Monomeren gemäß Formel (1) bzw. Präkondensaten der oben genannten Sol-Gel-kondensierbaren cyclischen Siloxane gemäß Formel (1) zu 60 bis 100 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

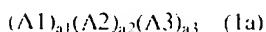
A2, und gegebenenfalls organischen Sol-Gel-kondensierbaren Monomeren zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

A3, und/oder gegebenenfalls einer oder mehrerer Sol-Gel-kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Aktiniden zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3, 55

wobei die Summe der Mengen aus A2 und A3 40 Mol-% nicht überschreiten darf und die Mengen von A1, A2 und A3 sich zu 100 Mol-% ergänzen müssen.

gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren und/oder Lösungsmitteln, durch die Einwirkung von Wasser bzw. Feuchtigkeit in Mengen von 1 bis 100, bevorzugt 5 bis 100 Molprozent, bezogen auf die monomeren Sol-Gel-kondensierbaren cyclischen Siloxane nach Formel (1). 60

Die entstehenden Harze sind die bereits eingangs erwähnten Co- und Terpolymere der allgemeinen Formel (1a):



worin bedeuten:

$a1 = 60$  bis 100 Mol-%,

$a2 = 0$  bis 40 Mol-%,

65

a3 = 0 bis 40 Mol-%.

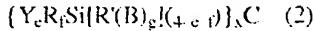
mit der Maßgabe, daß die Summe aus a2 und a3 40 Mol-% nicht überschreiten darf.

Eine hierfür gegebene Voraussetzung für das Vorliegen von Co- bzw. Terpolymieren ist, daß die Komponenten A1, A2 bzw. A3 kovalent miteinander verbunden sind, was erfahrungsgemäß durch zumindest teilweise Cokondensation der Hydrolysate bzw. Vorkondensate erreicht wird.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung sind ferner Harze, die durch partielle oder vollständige Hydrolyse der Gruppen X von Vertretern der allgemeinen Formel (1) und anschließender partieller oder vollständiger Kondensation unter fakultativer partieller oder vollständiger Absättigung der verbliebenen Si-OH-Gruppen mit R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Si-Gruppen entstehen, wobei R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleiche oder verschiedene Alk(en)ylgruppen mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen bedeuten.

Ebenso sind Cokondensate der partiell oder vollständig hydrolysierten Vertreter der allgemeinen Formel (1) mit Vertretern der Formelklasse A3, beispielsweise Si-, Ti- oder Zr-Alkoxyde und/oder substituierte Monoalkyltrialkoxysilane. Gegenstand der Erfindung. Spezielle Beispiele hierfür folgen später.

Schließlich ist Gegenstand der Erfindung auch die Verwendung von Cokondensaten der erfahrungsgemäßen Sol-Gel-kondensierbaren Monomere gemäß Formel (1) mit Monomeren der Klasse A2, insbesondere mit Monomeren der nachfolgenden Formel (2):



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

Y: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder -NR";

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

R": Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

B: O, S, PR", POR", NH(C(O)O) oder NH(C(O)NR";

C: geradkettiger oder verzweigter oder cyclischer oder polycyclischer organischer Rest, der mindestens eine C=C-Doppelbindung aufweist, aus 3 bis 70, bevorzugt 3 bis 50 Kohlenstoffatomen besteht und 0 bis 20, bevorzugt 0 bis 10 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S aufweist; bevorzugt sind Acryloyl, Methacryloyl, Acryloxy-eth-2-yl, Methacryloxy-eth-2-yl, 5-Acryloyl-3-exa-hept-1-yl, 6-Methacryloyl-3-oxa-hept-1-yl, Pentaerythrit-triacrylat-prop-3-yether, Pentaerythrit-trimethacrylat-prop-3-yether, Di-Pentaerythrit-pentaacrylat-prop-3-yether, Di-Pentaerythrit-pentamethacrylat-prop-3-yether, Trimethylolethandiacylat-prop-3-yether, Trimethylolethan-dimethacrylat-prop-3-yether, 1,2-Propanediol-acrylat-prop-3-yether, 1,2-Propandiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,3-Propandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,3-Propandiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,3-Butandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,3-Butandiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,4-Butandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,4-Butandiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,4-Butindiol-acrylat-prop-3-yether, 1,4-Butindiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,5-Pentandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,5-Pentandiolmethacrylat-prop-3-yether, 1,6-Hexandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,6-Hexandiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,8-Octandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,8-Octandiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,9-Nonandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,9-Nonandiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,10-Decandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,10-Decandiol-methacrylat-prop-3-yether, 1,12-Dodecandiol-acrylat-prop-3-yether, 1,12-Dodecandiol-methacrylat-prop-3-yether, Glycerindiacrylat-prop-3-yether, Glycerin-dimethacrylat-prop-3-yether, 1,2,4-Butantriol-diacylat-prop-3-yether, 1,2,4-Butantriol-dimethacrylat-prop-3-yether, 1,2,6-Hexantriol-diacylat-prop-3-yether, 1,2,6-Hexantrioldimethacrylat-prop-3-yether, Diglycerin-triacrylat-prop-3-yether, Diglycerintrimethacrylat-prop-3-yether, Erythrit-triacrylat-prop-3-yether, Erythrittrimethacrylat-prop-3-yether, Mannit-pentaacrylat-prop-3-yether, Mannitpentamethacrylat-prop-3-yether, Sorbit-pentaacrylat-prop-3-yether, Sorbitpentamethacrylat-prop-3-yether, Inositol-pentaacrylat-prop-3-yether, Inositpentamethacrylat-prop-3-yether, 2,4-Diaeryloyl-3,5-triazin-6-(prop-3-yl), 2,4-Dimethacryloyl-3,5-triazin-6-(prop-3-yl), (4-Acryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-sulfon, (4-Methacryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-sulfon, (4-Acryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-keton, (4-Methacryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-keton, (4-Acryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-methan, (4-Methacryloxyphenyl)-(4-(prop-3-yl)phenyl)-methan, 1-(4-Acryloxyphenyl)-1-(4-(prop-3-yl)phenyl)-ethan, 1-(4-Methacryloxyphenyl)-1-(4-(prop-3-yl)phenyl)-ethan, 2(4-Acryloxyphenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-propan, 2(4-Methacryloxyphenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-propan, 2(4-Acryloxyphenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-perfluorpropan, 2(4-Methacryloxyphenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-perfluorpropan, 2(4-Acryloxy-3,5-dibromophenyl)-2(4-(prop-3-yl)phenyl)-propan, 3(4-Acryloxyphenyl)-3(4-(prop-3-yl)phenyl)-propan, 4(4-Acryloxyphenyl)-4(4-(prop-3-yl)phenyl)-pentan, 4(4-Acryloxyphenyl)-4(4-(prop-3-yl)phenyl)-heptan, 1-(4-Acryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-cyclopantan, 1-(4-Methacryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-cyclopantan, 1-(4-Acryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-cyclohexan, 1-(4-Methacryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-cyclohexan, 1-(4-Acryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1-(4-Methacryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(4-acryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-ethan, 1,1-Bis(4-methacryloxyphenyl)-1(4-(prop-3-yl)phenyl)-ethan, Acryloxy-(prop-3-yl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane, Methacryloxy-(prop-3-yl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decane;

e: 1, 2 oder 3;

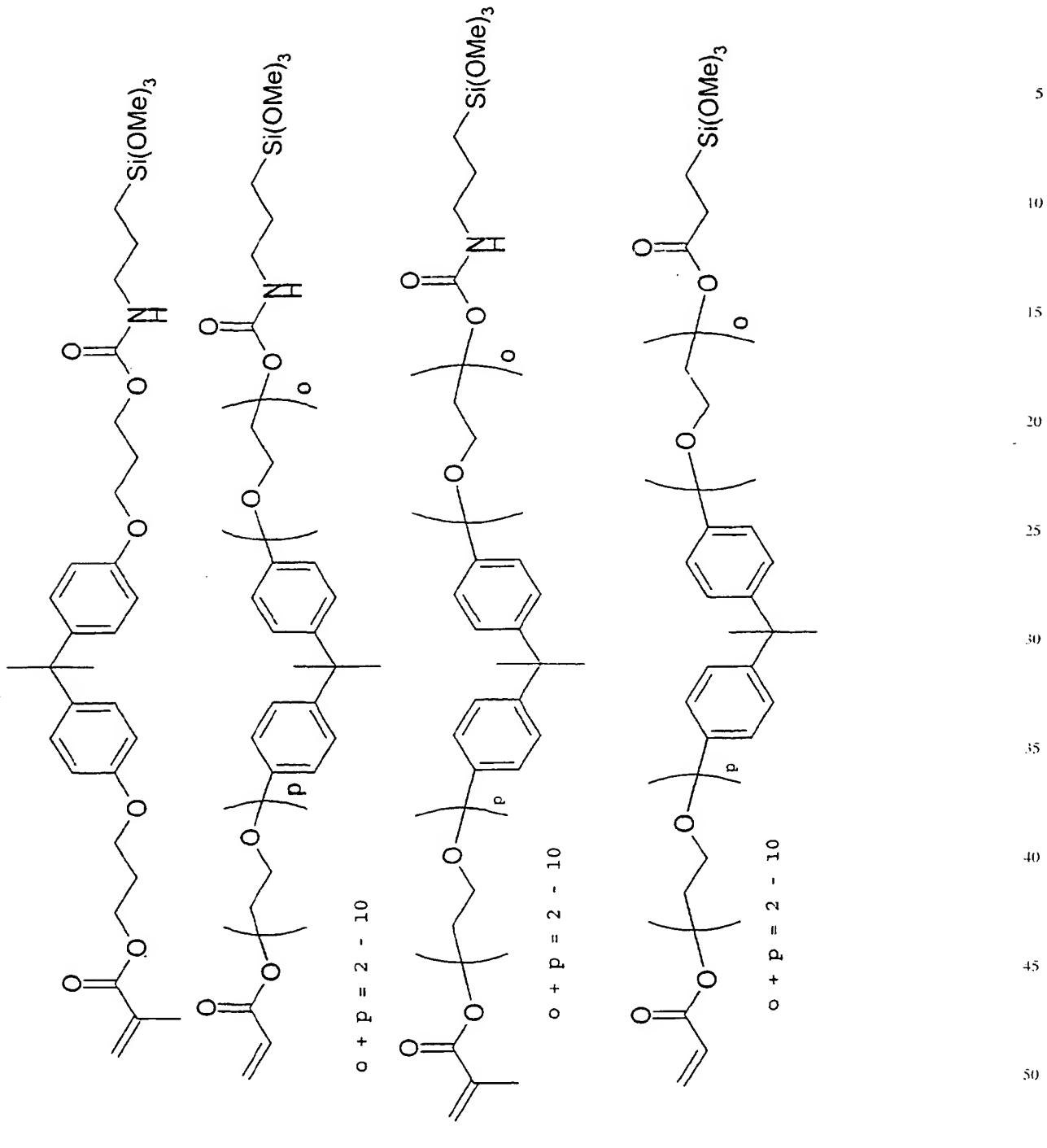
f: 0, 1 oder 2;

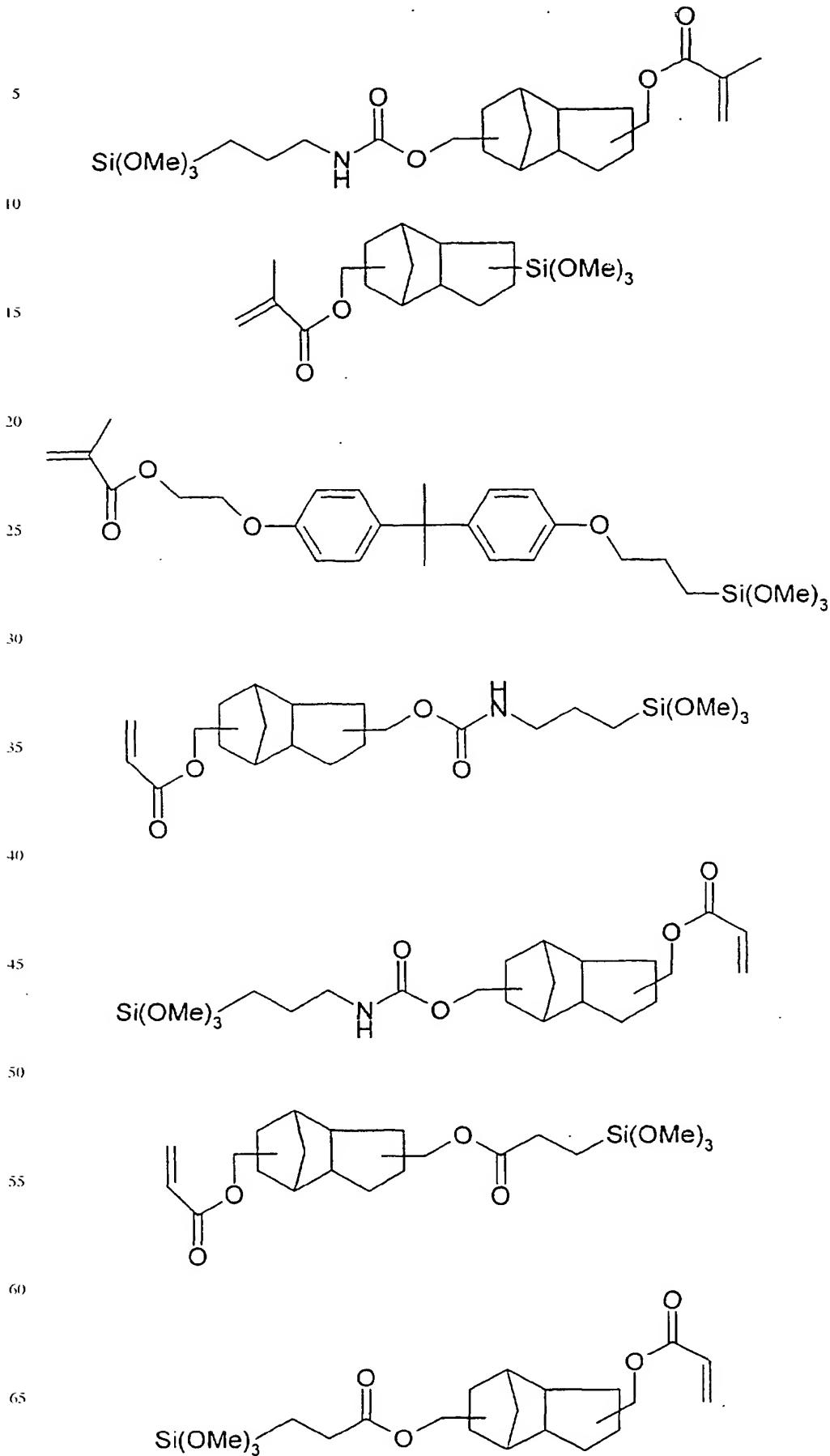
g: 0 oder 1;

x: eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung C minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung C ist, wenn g = 1 und B für NH(C(O)O) oder NH(C(O)NR" steht.

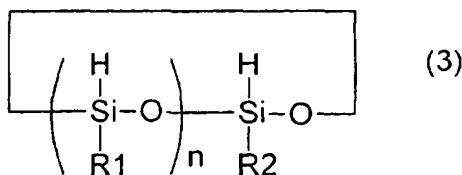
Des Weiteren ist die Verwendung der Harze und/oder der nicht-kondensierten Verbindungen, insbesondere in dentalen Massen, Gegenstand der Erfindung.

Nachfolgende Monomere sind dabei bevorzugt:

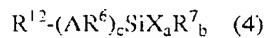




Zur Herstellung der erfundsgemäßen Sol-Gel-kondensierbaren Monomere wird allgemein von Cyclosiloxanen der Formel (3):

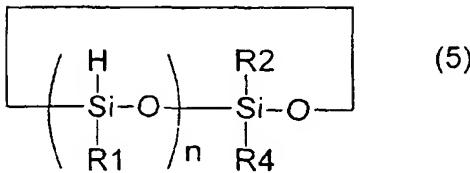


mit R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bedeutungsgleich wie in Formel (1), ausgegangen, die unter Katalyse mit Verbindungen der Formel (4):



mit R<sup>12</sup> gleich Alkenyl oder Alkinyl linear oder verzweigt mit 1-10, bevorzugt 2-6 C-Atomen, oder Cycloalkenyl bzw. Cycloalkinyl mit 3-12, bevorzugt 5-8 C-Atomen mit bis zu 3 Heteroatomen O, N, S und der Maßgabe, daß die anderen Reste die gleiche Bedeutung haben wie in Formel (1) unterstöchiometrisch umgesetzt werden.

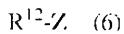
Durch Aufreinigung wird das Monoaddukt der Formel (5) erhalten:



mit der Maßgabe, daß die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> die gleiche Bedeutung wie in Formel (1) haben.

Die Darstellung von Vertretern der allgemeinen Formel (5) gelingt durch katalytische Umsetzung mit Verbindungen der Formel (4), die mindestens eine C-C-Doppelbindung enthalten. Die Verbindungen nach Formel (3) werden hierbei in geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise Toluol, vorgelegt und mit der stöchiometrischen Menge des Vertreters der Formel (4) versetzt. Besonders bevorzugte Vertreter von (3) enthalten drei bis fünf Siloxaneinheiten, wie 1,3,5,7-Tetramethylecyclooctetrasiloxan, 1,3,5,7-Tetraethylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7-Tetraphenylcyclotetrasiloxan, 1,3,5,7,9-Pentamethylcyclopentasiloxan, 1,3,5,7,9-Pentaethylcyclopentasiloxan und 1,3,5,7,9-Pentaphenylcyclopentasiloxan. Besonders geeignete Vertreter von Formel (4) sind Vinyl- bzw. Allyltrialkylsilane, wie Vinyltrimethoxysilan (Fa. Wacker), Allyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Allyltriethoxysilan.

Die Herstellung von Vertretern der allgemeinen Formel (1) gelingt schließlich durch katalytische Umsetzung von Verbindungen nach Formel (5) mit Verbindungen der Formel (6)



wobei R<sup>12</sup> die gleiche Bedeutung wie in Formel (4) und Z die gleiche Bedeutung wie in Formel (1) hat.

Geeignete Katalysatoren sind homogene und heterogene Edelmetall-Katalysatoren, besonders homogene und heterogene Platin-Katalysatoren, ganz besonders Speier-Katalysator, Karstedt-Katalysator, Platin auf Aktivkohle, Wilkinson-Katalysator, Deloxan-Katalysator (Degussa), polymergebundener Wilkinson-Katalysator, Platin auf Aluminiumoxid und Platin auf Bariumsulfat.

Explizit sind folgende Substanzen nach der allgemeinen Formel (1) Gegenstand der Erfindung, wobei jeweils auch die ethylsubstituierte Variante (-Si(OEt)<sub>3</sub>) mit als Erfindungsbestandteil gelten sollen:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

10

15

20

25

30

35

40

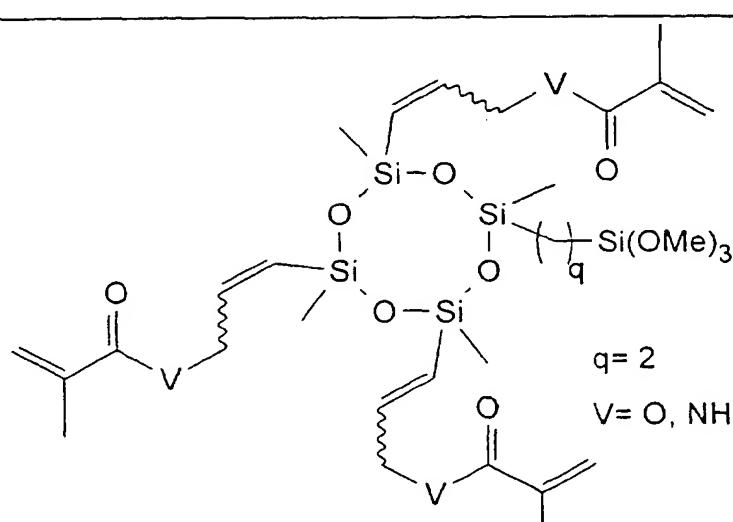
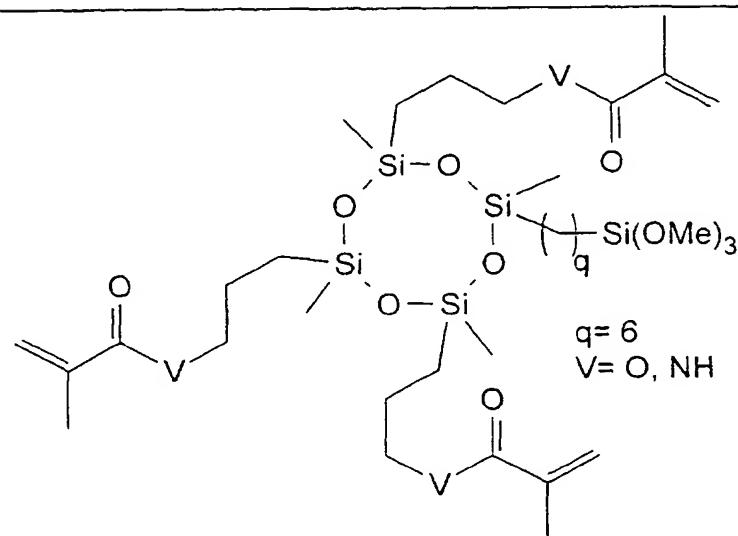
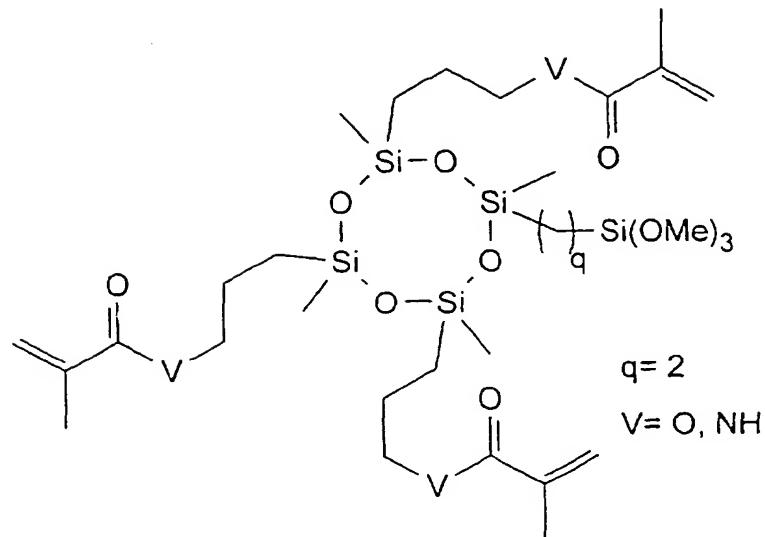
45

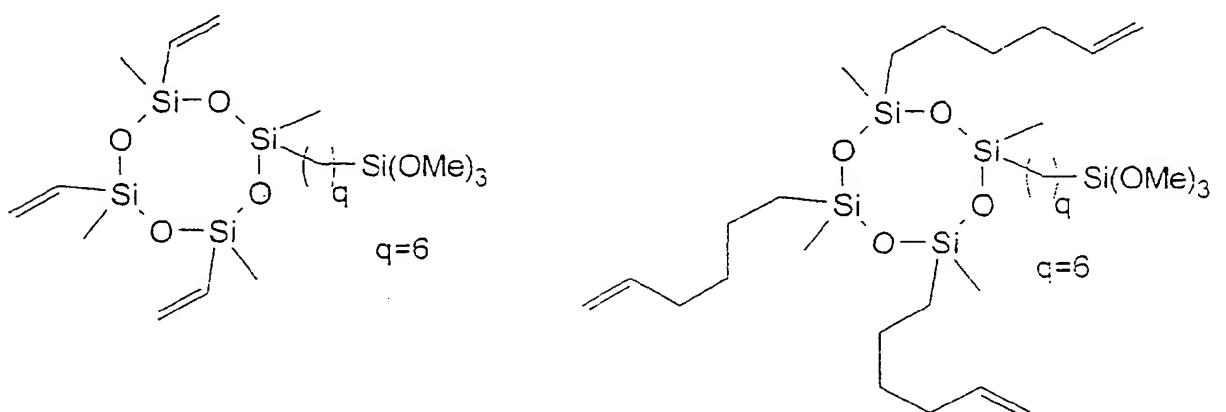
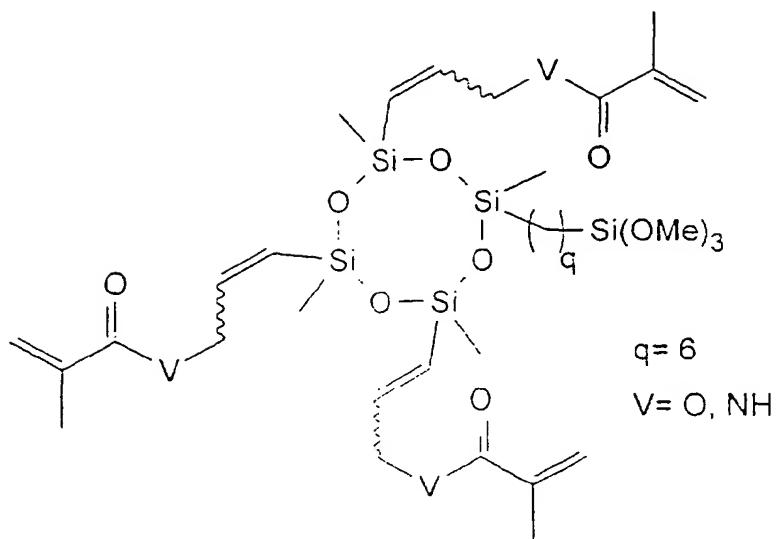
50

55

60

65



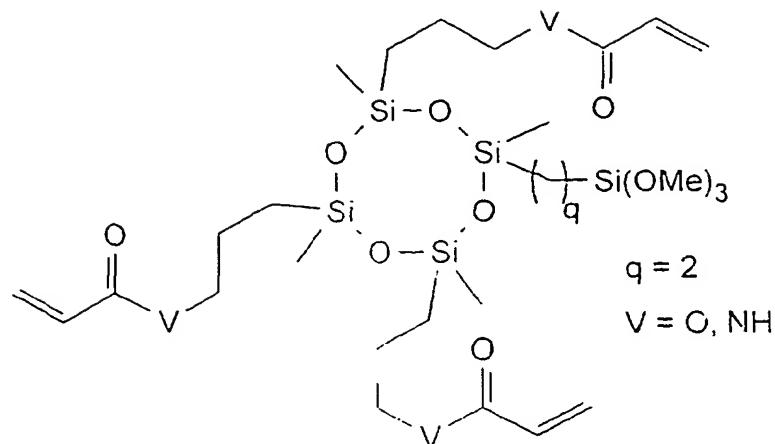


55

60

65

5



20

25

30

35

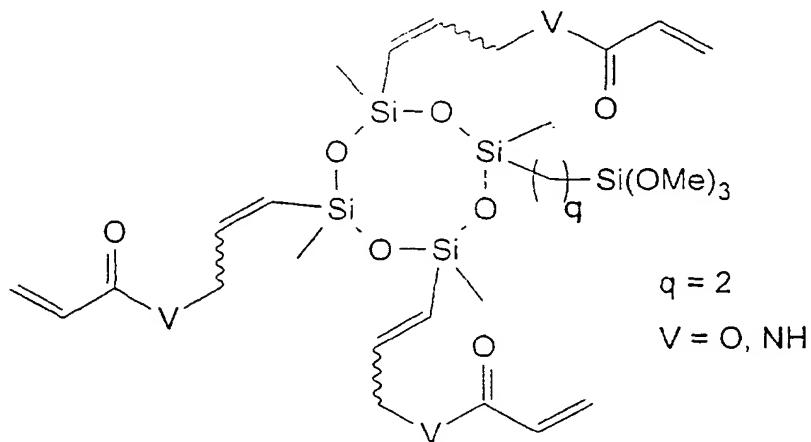
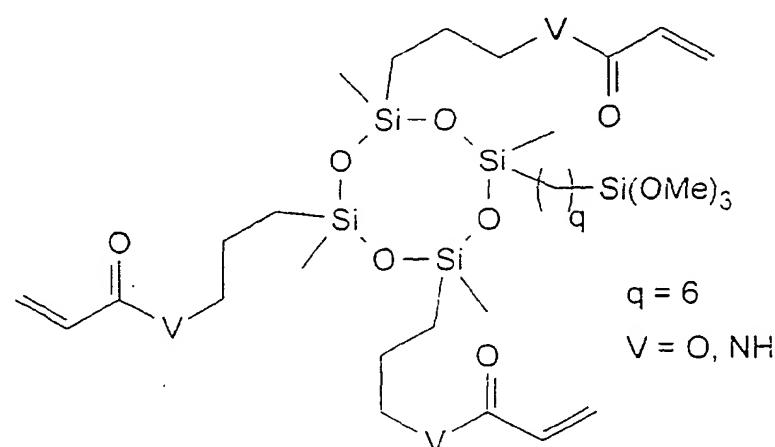
40

45

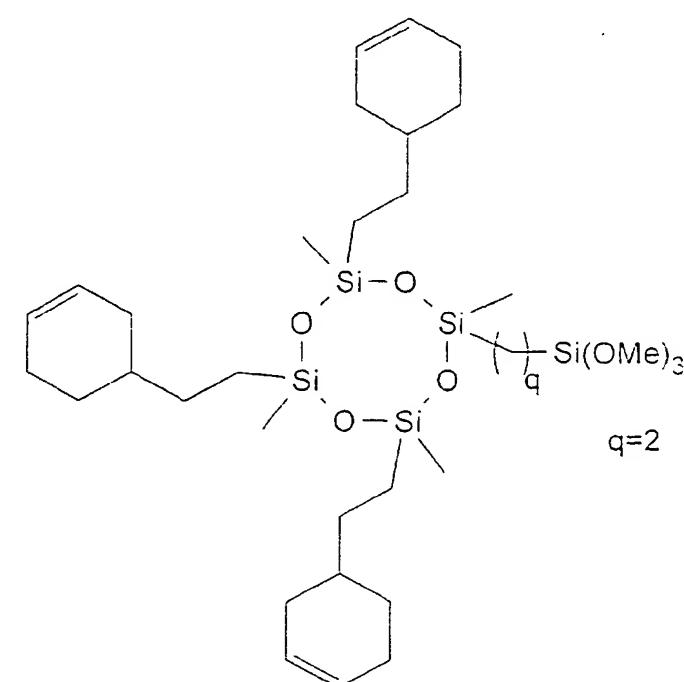
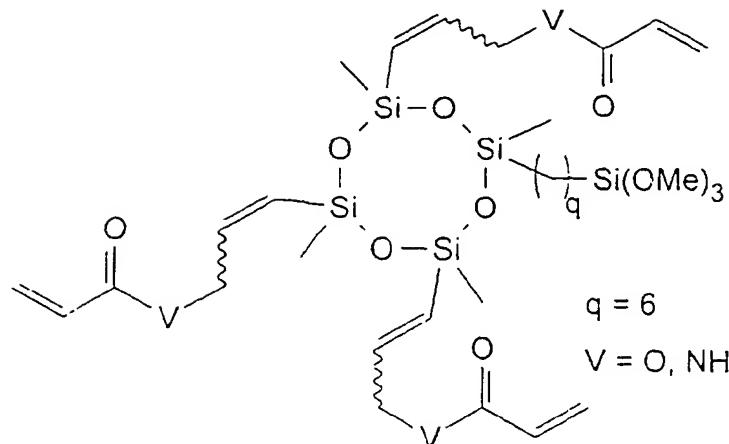
50

55

60



65



50

55

60

65

5

10

15

20

25

30

35

40

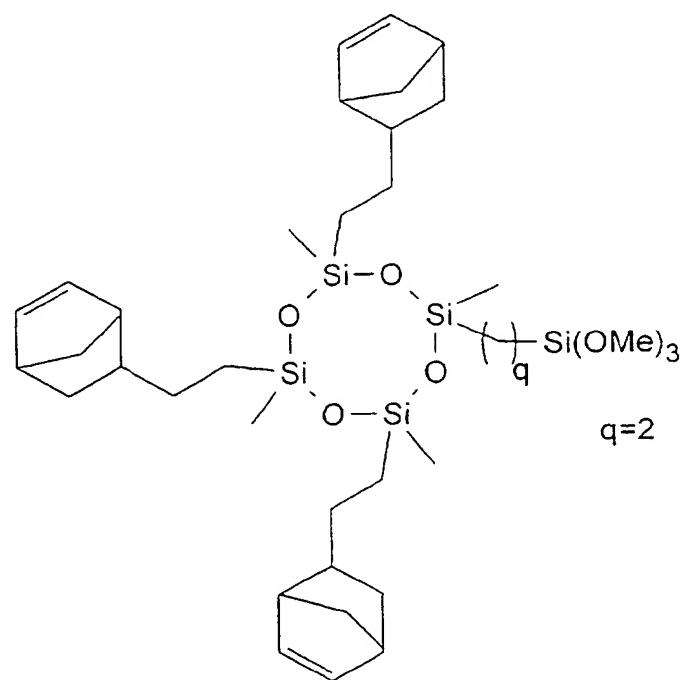
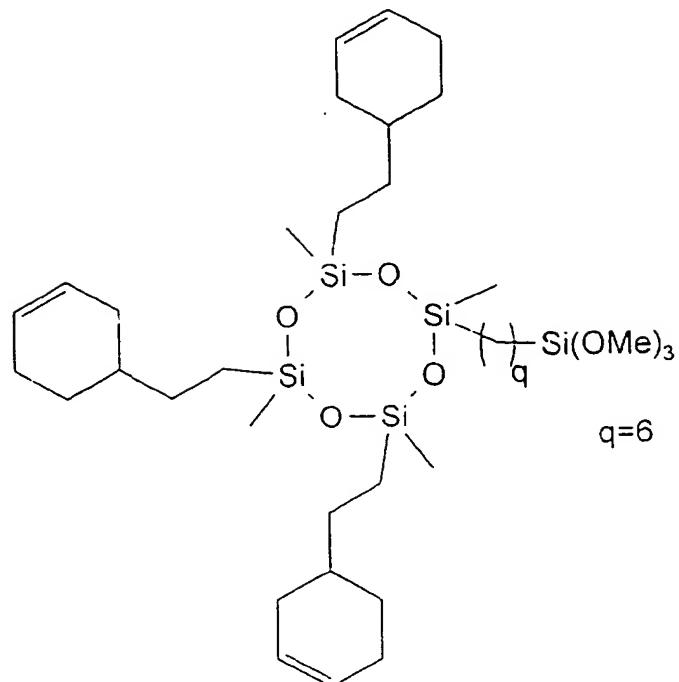
45

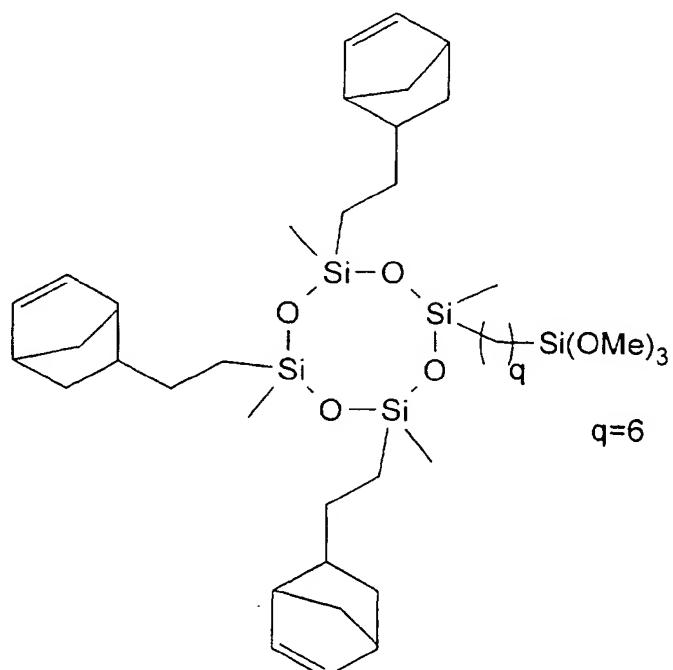
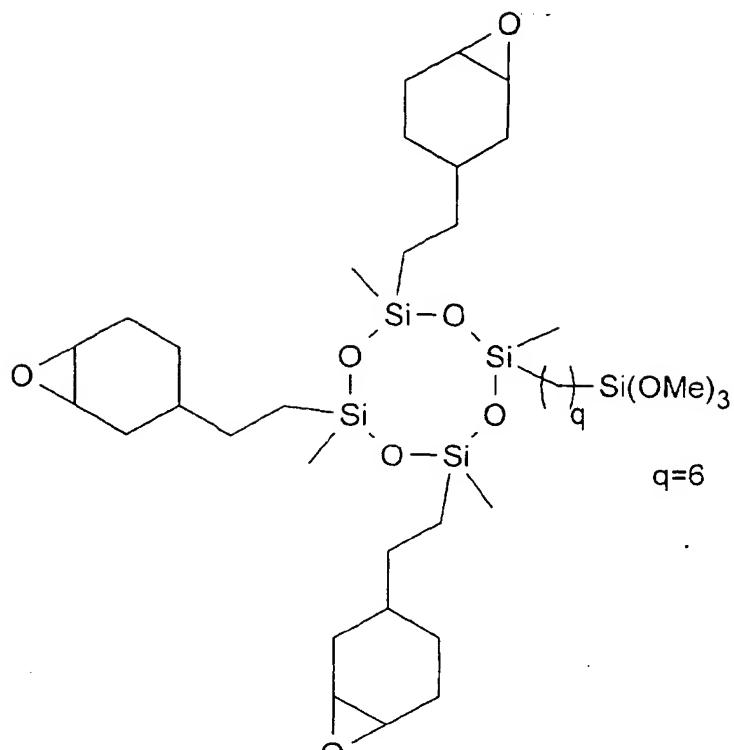
50

55

60

65





60

65

5

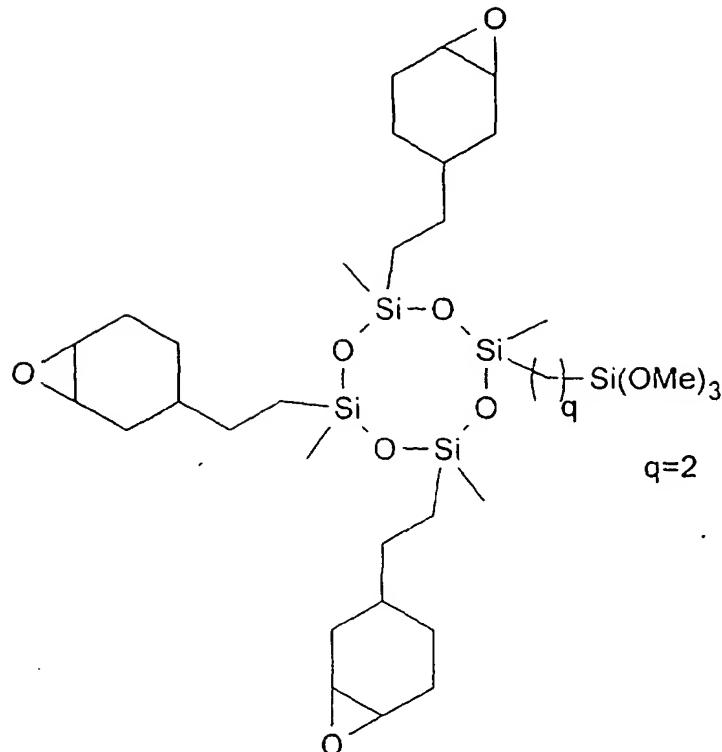
10

15

20

25

30



Die vorstehenden Formeln geben den idealisierten Zustand ausschließlich  $\beta$ -hydrosilylierter Produkte wieder. Tatsächlich beinhalten die Verbindungen auch einen Anteil an  $\alpha$ -Addukten, wie er bei jeder Hydrosilylierung literaturberichtet entsteht.

Zur Herstellung von Sol-Gel-kondensierten Harzen werden Vertreter der Formel (1) prinzipiell mit Wasser hydrolysiert. Bei Cokondensaten werden die einzelnen Monomere getrennt hydrolysiert, vereinigt und gemeinsam kondensiert.

Kommen praktisch ausschließlich Siliciumverbindungen zum Einsatz, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß zu den hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, die stöchiometrisch erforderliche Menge Wasser bzw. gegebenenfalls ein Überschuß an Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines geeigneten Hydrolyse- und Kondensationskatalysators zugegeben wird. Die so resultierende Mischung wird einige Zeit bis zu mehreren Stunden gerührt.

Bei Anwesenheit von reaktiveren Verbindungen (Li, Al, Zr) empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers.

Unabhängig von der Reaktivität der verwendeten Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130°C, vorzugsweise zwischen 0 und 30°C bzw. beim Siedepunkt des gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittels.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der Verbindungen kann es zweckmäßig sein, das Wasser vorzulegen und die gelösten Verbindungen zuzugeben, die gelösten Verbindungen vorzulegen und das Wasser zuzugeben, das Wasser in Form von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Lösungsmitteln zuzugeben oder vorzulegen oder auch das Wasser in Form von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, wie Molekularsieben, in das Reaktionsgemisch einzutragen. Die Wasserzugabe kann auch über eine Reaktion erfolgen, bei der Wasser gebildet wird, beispielsweise bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol.

Um Ausfällungen während der Hydrolyse entgegenzuwirken, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Wasser in mehreren Stufen oder auch tropfenweise zuzugeben.

Wird ein Lösungsmittel verwendet, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z. B. Ethanol, Isopropanol) auch Ketone, beispielsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, beispielsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether und Dibutylether, TTF, Amide, Ester, beispielsweise Essigsäureethylester, Dimethylformamid, und deren Gemische in Frage.

Sollen Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren eingesetzt werden, sind Protonen abspaltende Verbindungen bevorzugt. Beispiele hierfür sind organische und anorganische Säuren, wie Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Im Falle einer basischen Katalyse sind beispielsweise  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  geeignet. Auch ist eine Katalyse mit Fluoridionen möglich, beispielsweise unter Einsatz von  $\text{KF}$ ,  $\text{LiF}$  oder  $\text{NaLiF}$ .

Unter den von Siloxanen der allgemeinen Formel (1) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind gemäß der Komponente A2 solche der Formel (2) und gemäß der Komponente A3 solche der nachfolgenden allgemeinen Formel (7) besonders bevorzugt:

$$X_a \cdot SiR^{13} b \cdot \quad (7)$$

Hierin ist X wie vorher definiert. a' stellt eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere 2 bis 4 und b' 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2 dar. R<sup>13</sup> stellt Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-Reste dar, wie sie oben definiert sind.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (7) sind solche, in denen die Reste X, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acyloxy, wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Hydroxy, die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Alkyl (insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C<sub>2</sub>-Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, wie Acetylenyl und Propargyl) und Arvl (insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen (mit Ausnahme von Halogen und Hydroxy) gegebenenfalls einen oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten, wie z. B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Aryl-substituierten Reste, wie z. B. Cyclohexyl und Benzyl ein, während die Alkenyl- und Alkinylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie Tolvyl und Xylvyl) mit einschließen sollen.

Neben den oben genannten besonders bevorzugten Resten X können als weitere, ebenfalls geeignete Gruppen genannt werden: Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (wie z. B.  $\beta$ -Methoxyethoxy). Weitere geeignete Gruppen R sind geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. n-Pentyl, n-Hexyl, Dodecyl und Octadecyl, sowie Gruppen, die über Epoxy-, Mercapto- oder Aminoreste verfügen.

Sowohl für die Verbindungen der allgemeinen Formel (1) als auch diejenigen der allgemeinen Formeln (2) und (7) gilt: Da die Reste X im Endprodukt nicht vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse verlorengehen, wobei das Hydrolyseprodukt in der Regel früher oder später auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden muß, sind Reste X besonders bevorzugt, die keinen Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z. B. niedrigen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-, i-, sek.- und tert.-Butanol, führen.

Die Verbindungen der Formeln (1), (2) und (7) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d. h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Verbindungen der Formeln (1), (2) und (7), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, wie sie weiter unten näher beschrieben werden, entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche, Oligomere können geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z. B. etwa 2 bis 100 (z. B. 2 bis 20), insbesondere etwa 6 bis 10, sein.

Konkrete Beispiele für (zum Großteil im Handel erhältliche) Verbindungen der allgemeinen Formel (7), die erfahrungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden, sind Verbindungen der folgenden Formeln:

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{O}-\text{n- oder i-C}_3\text{H}_7)_4$   
 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$   
 $\text{CH}_3\text{-SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}$ ,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OOCCH}_3)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OOCCH}_3)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si-(CH}_2)_4\text{-NH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-CN}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_6\text{H}_{12}\text{-SH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-SH}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_5\text{-SH}$ ,  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ ,  
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$

Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vergleiche W. Noll, "Chemie und Technologie der Siliciumverbindungen", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Das Verhältnis der Siliciumverbindungen mit vier, drei, zwei bzw. einem hydrolysierbaren Rest X (bzw. auch der von Siliciumverbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen) untereinander richtet sich vor allem nach den gewünschten Eigenschaften des resultierenden Polykondensats bzw. des daraus hergestellten Endprodukts.

Unter den gegebenenfalls zur Herstellung der Polykondensate verwendeten hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen genauso Komponente A3 sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel (8):

AIX; (8)

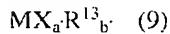
aufweisen, in der die Reste X', die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definition dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit erfundungsgemäß geeigneten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z. B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.

5 Besonders bevorzugte Aluminiumverbindungen sind die Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden:

- Al(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, Al(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>,
- 10 Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, Al(O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, Al(O-sek-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>,
- AlCl<sub>3</sub>, AlCl(OH)<sub>2</sub>.

Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z. B. Aluminium-sek-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt.

- 15 Geeignete hydrolysierbare Titan- und Zirkoniumverbindungen gemäß Komponente A3, die erfundungsgemäß eingesetzt werden können, sind solche der nachfolgenden allgemeinen Formel (9):



- 20 in der M Ti oder Zr bedeutet und X, R<sup>13</sup>, a' und b' wie im Falle der allgemeinen Formel (7) definiert sind. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen von X und R. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (9) um solche, in denen a' gleich 4 ist.

Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- und Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure.

- 25 Konkrete Beispiele für erfundungsgemäß einsetzbare Zirkonium- und Titanverbindungen sind die folgenden:

- TiCl<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>,
- Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, Ti(2-ethylhexoxy)<sub>4</sub>,
- ZrCl<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Zr(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>,
- 30 Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, ZrOCl<sub>2</sub>, Zr(2-ethylhexoxy)<sub>4</sub>.

Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polykondensate eingesetzt werden können, sind z. B. Bortrihalogenide und Borsäureester (wie z. B. BCl<sub>3</sub>, B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und B(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), Zinntrihalogenide und Zinntetraalkoxide (wie z. B. SnCl<sub>4</sub> und Sn(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) und Vanadylverbindungen, wie z. B. VOCl<sub>3</sub> und VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

- 35 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Dentalmassen, die auf den erfundungsgemäßen Substanzen beruhen. Sie enthalten beispielsweise:

- (A) 0,1 bis 40, bevorzugt 5 bis 15 Masseteile erfundungsgemäß cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane nach Formel (1) bzw. deren oben beschriebene Co-Kondensate,
- 40 (B) 0 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Masseteile Co-Monomere,
- (C) 40 bis 90, bevorzugt 75 bis 88 Masseteile feinteilige anorganische und/oder organische Füllstoffe,
- (D) 0,1 bis 5 Masseteile eines Initiatorsystems, das zur Bildung freier Radikale befähigt ist,
- (E) 0 bis 20 Masseteile Modifikatoren, wie Thixotropiemittel, Farbstoffe, Stabilisatoren,

- 45 wobei die Summe der Masseteile 100 beträgt.

Ist eine Aushärtung der erfundungsgemäßen Polykondensate durch Bestrahlung (UV- oder IR-Strahlung) und/oder thermische Energie beabsichtigt, so kann ein geeigneter Initiator als Komponente (D) zugesetzt werden. Die erfundungsgemäßen Polykondensate können jedoch auch alleine über ein solches Initiatorsystem zur Aushärtung gebracht werden.

- Als Photoinitiatoren können beispielsweise die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Giba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ; Darocur 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck). Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzylidinemethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon, Dibenzosuberon und Campherchinon. Der letztgenannte Initiator eignet sich besonders bei Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich.

- 50 Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diaetylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat sowie Azobisisobutyronitril. Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z. B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gewichtsprozent Polykondensat enthält, Initiator in einer Menge von z. B. 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung, zugesetzt werden.

- 60 Die Aushärtung ist abhängig von der Art bzw. Anwesenheit eines Initiators, und kann thermisch oder durch Bestrahlung (z. B. mit einem UV-Strahler, einem Laser, einem Elektronenstrahl, einer Lichtquelle, die Strahlung im sichtbaren Bereich aussendet, usw.) in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen von Aushärtungsmethoden möglich, z.B UV/IR oder UV/thermisch.

- 65 Als Füllstoffe gemäß Komponente (C) sind in der Regel anorganische, aber auch organische polymere Füllstoffe geeignet. Beispielhaft genannt seien Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren oder deren Granulate. Bevorzugt werden röntgenopake Füllstoffe, zumindest teilweise, mit eingesetzt. Diese

können beispielsweise röntgenopake Gläser sein, also Gläser, welche beispielsweise Strontium, Barium oder Lanthan enthalten (z. B. nach US-A-3 971 754); ein Teil der Füllkörper kann auch aus einem röntgenopaken Zusatz, wie beispielsweise Yttriumtrifluorid, Strontiumhexafluorozirkonat oder Fluoriden der Selen-Erdmetalle (z. B. nach EP-0 238 025) bestehen. Zum besseren Einbau in die Polymernmatrix ist es von Vorteil, anorganische Füllstoffe zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloyloxypropylsilan oder Trimethoxyglycidylsilan.

Die Füllkörper haben vorzugsweise eine mittlere Kornverteilung <20 µm und insbesondere <5 µm sowie eine obere Korngrenze von 150, vorzugsweise 70 µm und insbesondere 25 µm. Besonders bevorzugt werden Gemische von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von 0.02-0.06 µm und 65 bis 85 Gew.-% Füllkörper mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 5 µm verwendet. Geeignete Hills- und Zusatzstoffe nach Komponente (E) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

Co-Monomere nach Komponente (B) sind mindestens einfach ethylenisch ungesättigt. Bevorzugt verwendet ethylenisch ungesättigte Co-Monomere sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind allgemein ein- und mehrfunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse (P 43 28 960.6) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglkolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Verwendet werden können auch langketige Monomere der US-3 066 112 auf der Basis von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandenen Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenol-A-diethoxy(meth)acrylat und Bisphenol-Adipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligoethoxilierten und oligopropoxilierten Bisphenol-A-diacryl und -dimethacrylsäureester. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-C-28 16 823 genannten Diaethyl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decans und die Diaethyl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decans.

Die Herstellung der hier offenbarten Dentalmassen erfolgt vorzugsweise so, daß die flüssigen Bestandteile miteinander gemischt werden, die Initiatoren, sofern sie nicht flüssig sind, darin durch Röhren eingelöst werden und anschließend die Füllstoffe zugegeben werden und durch Kneten gut homogenisiert wird.

Zweikomponentige Zubereitungen, deren Aushärtung durch Redox-Mechanismen erfolgt, werden so formuliert, daß die wesentlichen Bestandteile des Redox-Initiierungssystems getrennt in je einem Teil der zweikomponentigen Zubereitung eingebracht werden. Die Aufteilung der Bestandteile der Gesamtzubereitung richtet sich nach den jeweiligen Lagerbeständigenheiten und dem angestrebten Mischungsverhältnis.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne daß diese dadurch beschränkt sein soll.

#### Darstellung eines Vertreters von (5)

##### 1-(Trimethoxysilylethyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan

962 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan werden in 800 ml Toluol mit Karstedt-Katalysator (3-3.5% Pt, 300 ppm Pt, ABCR) vorgelegt und bei 70°C gerührt. 296.4 g Vinyltrimethoxysilan (Wacker) wird innerhalb fünf Stunden zugeropft. Nach weiteren 24 Stunden wird der Ansatz fraktioniert destilliert.

#### Darstellung von Vertretern von (1)

##### 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan (V1)

47.3 g Allylmethacrylat und 100 ml Toluol gelöst und mit Karstedt-Katalysator (3-3.5 % Pt, 300 ppm Pt, ABCR) auf 70°C erhitzt. 38.9 g (V1) werden innerhalb 3 Stunden zugetropft. Nach weiteren 12 Stunden Röhren wird das Lösungsmittel abdestilliert.

##### 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(5-hexenyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan

52.3 g 1,6-Hexadien werden in 100 ml Toluol gelöst und mit Karstedt-Katalysator (3-3.5% Pt, 300 ppm Pt, ABCR) auf 70°C erhitzt. 27.5 g (V1) werden innerhalb 3 Stunden zugetropft. Nach weiteren 12 Stunden Röhren wird das Lösungsmittel und der Überschuß Hexadien abdestilliert. Das Produkt wird fraktioniert destilliert.

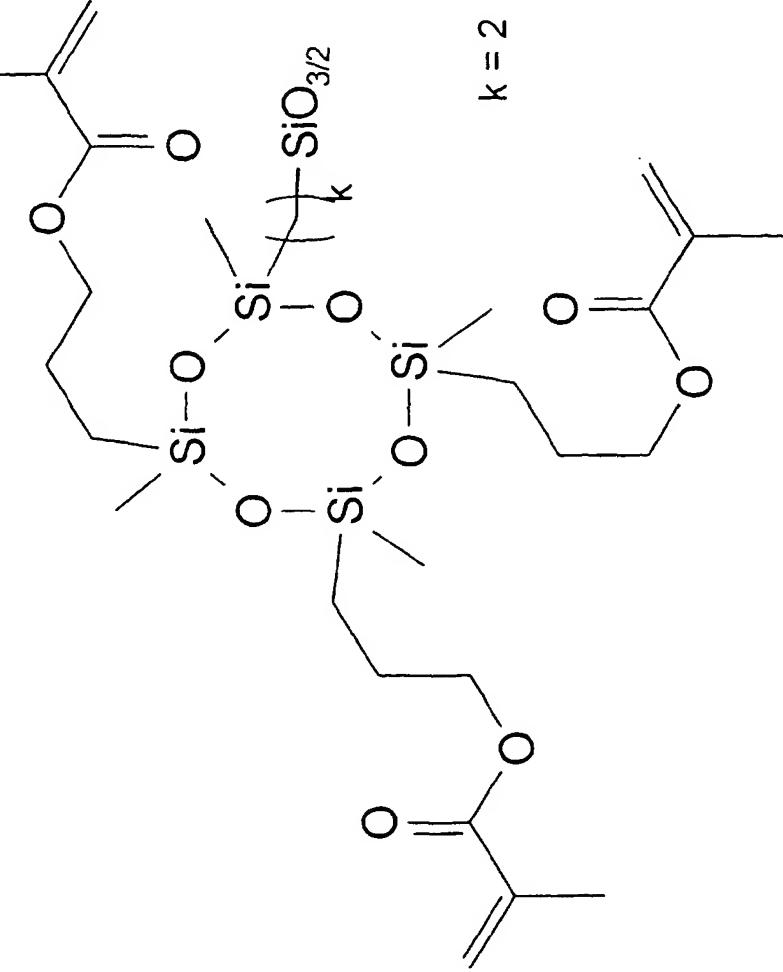
##### 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-ethylen-oxabicyclo[4.1.0]heptanyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan

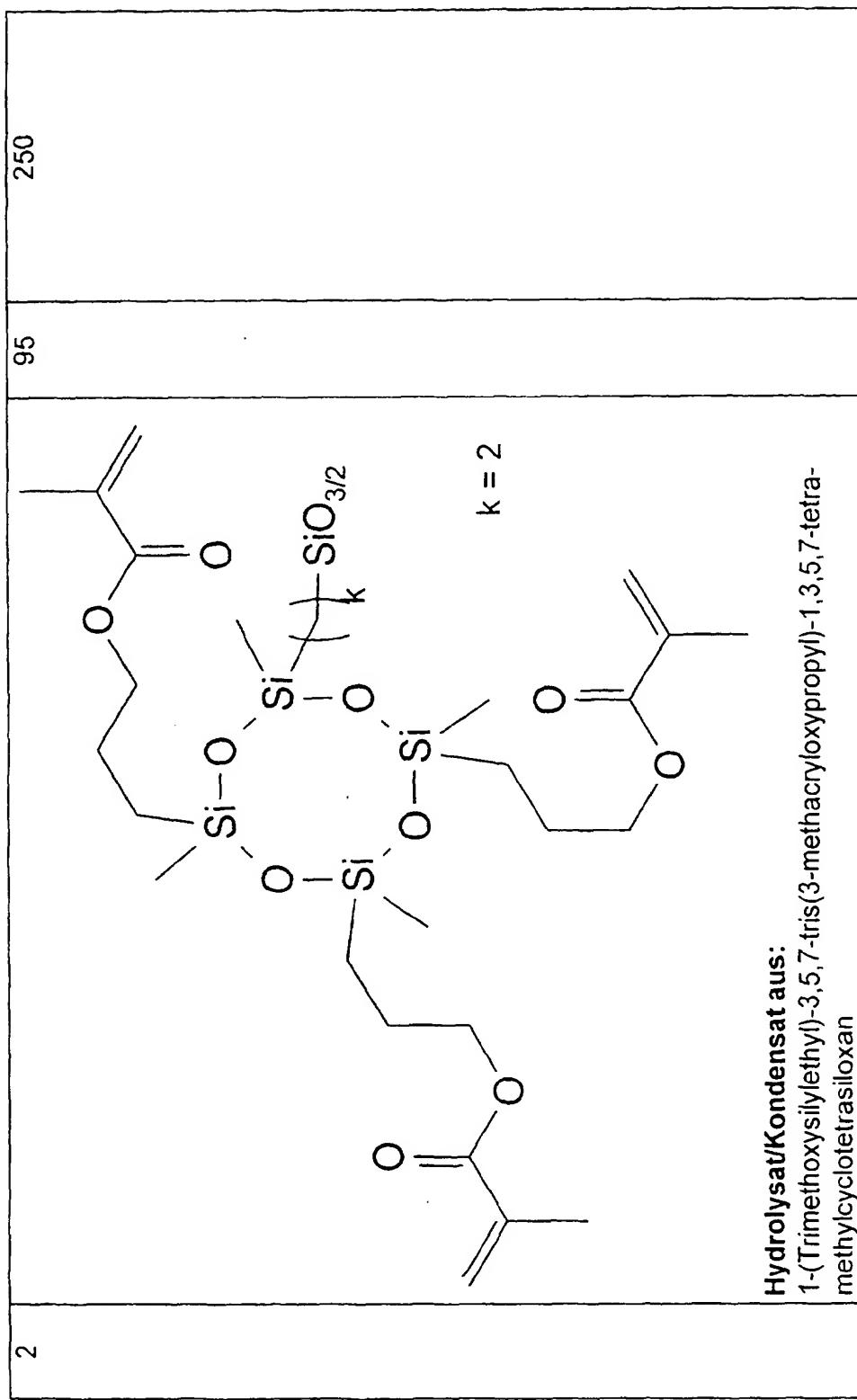
24.5 Vinylcyclohexenepoxid werden in 100 ml Toluol gelöst und mit Karstedt-Katalysator (3-3.5% Pt, 300 ppm Pt, ABCR) auf 70°C erhitzt. 25.6 g (V1) werden innerhalb 3 Stunden zugetropft. Nach weiteren 12 Stunden Röhren wird das Lösungsmittel abdestilliert.

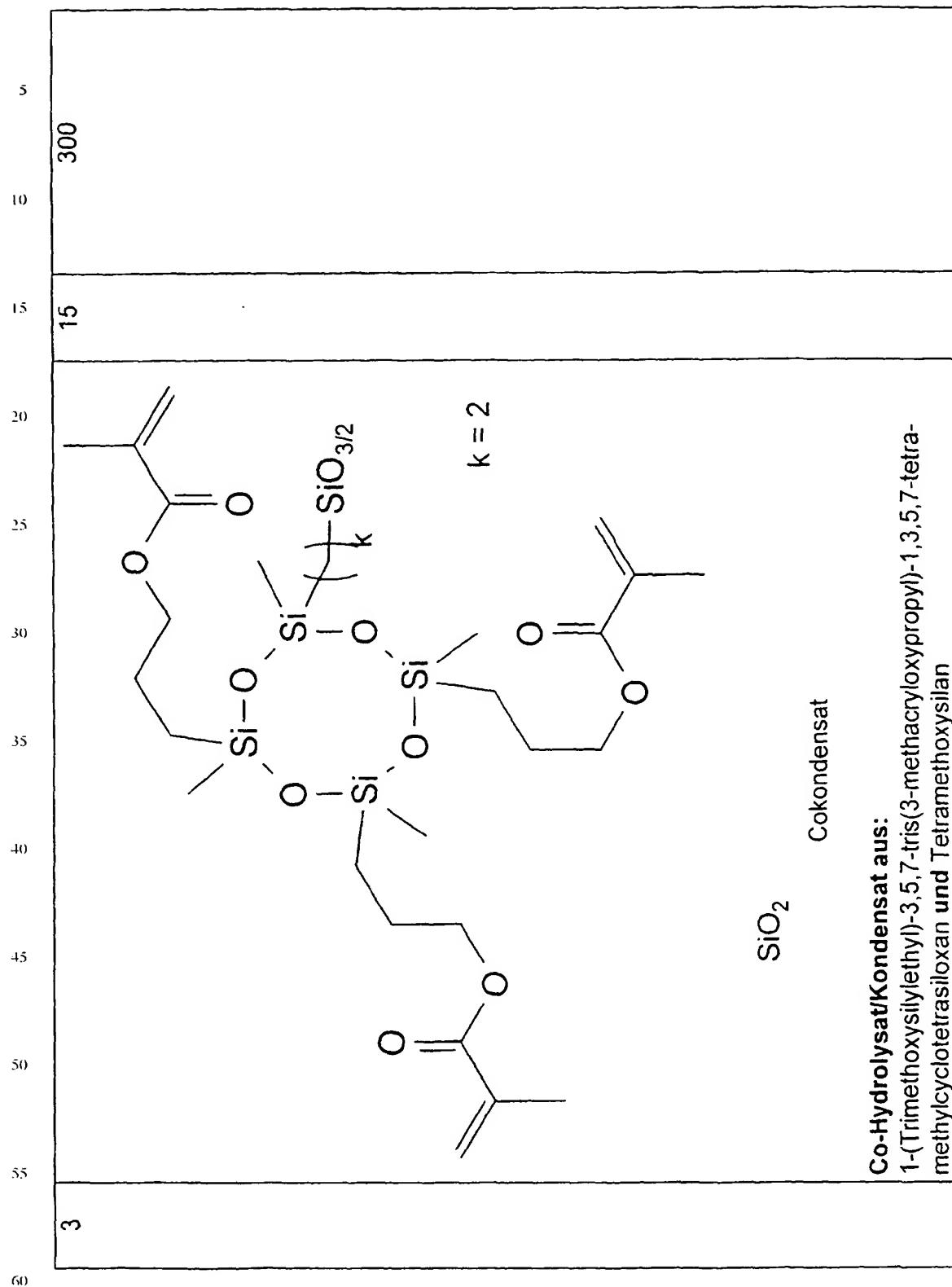
#### Darstellung einer harzartigen Zusammensetzung

Eine Lösung von (V1) in Diethylether wird mit 1,5 Mol pro Mol (V1) Wasser (eingesetzt als 0,1 n HCl) pro Mol Silan hydrolysiert und kondensiert. Anschließend wäscht man die Etherlösung mit kleinen Portionen Wasser bis zum Neutralpunkt. Nach dem Trocknen der Lösung wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende viskose Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

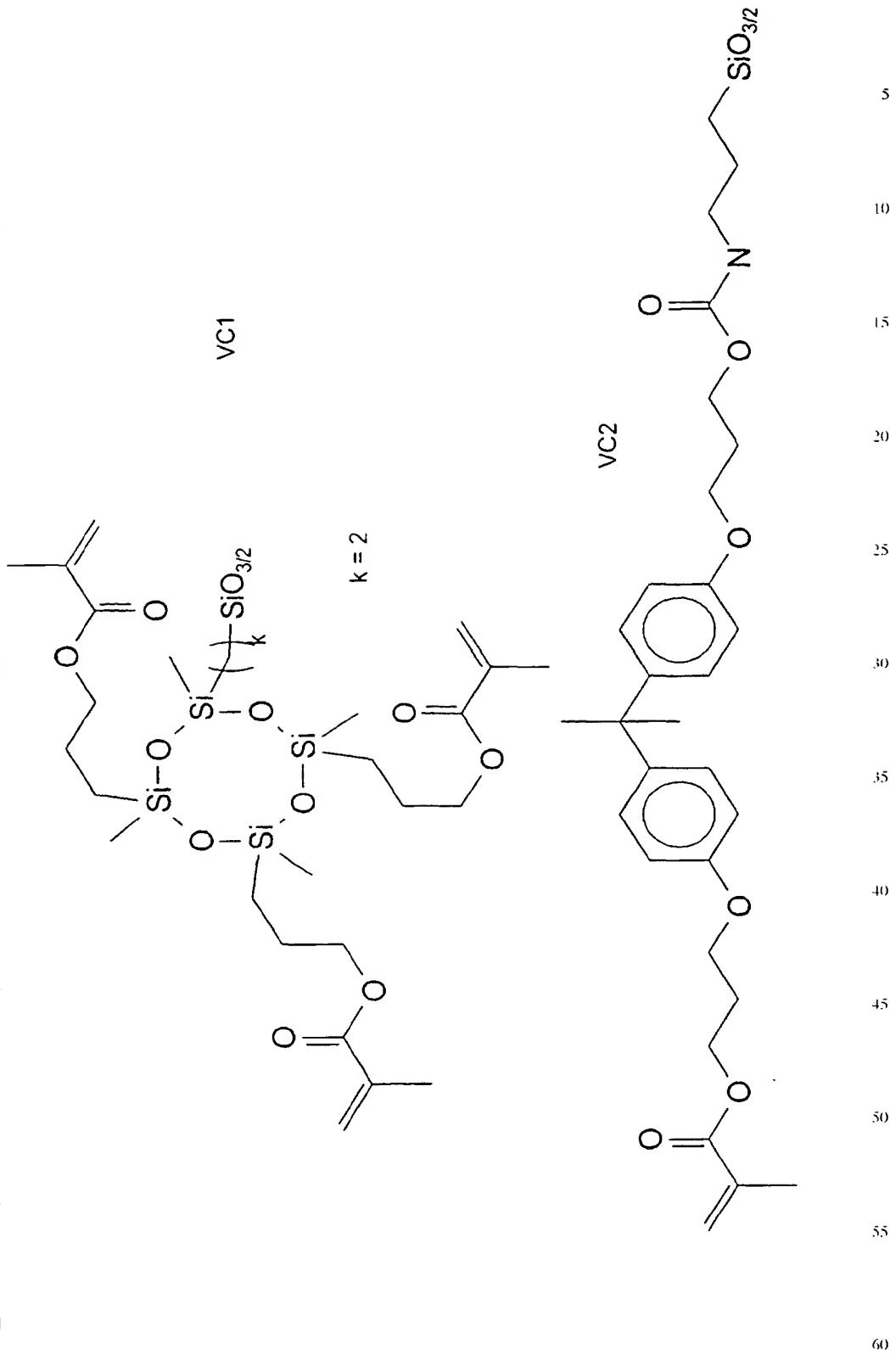
Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalzubereitungen wurden die in Tabelle 1 charakterisierten organisch/anorganischen Prepolymeren verwendet.

OAP NR.	Formelbild/Bezeichnung	Zusammenstellung der erfindungsgemäß eingesetzten organisch / anorganischen Prepolymeren	Viskosität [Pas]	Doppelbindungsäquivalent [g]
1		 $\text{Hydrolysat/Kondensat aus: } 1\text{-}(\text{Trimethoxysilylethyl})\text{-}3,5,7\text{-tris(3-methacryloxypropyl)}\text{-}1,3,5,7\text{-tetramethylcyclotetrasiloxan}$	3	270

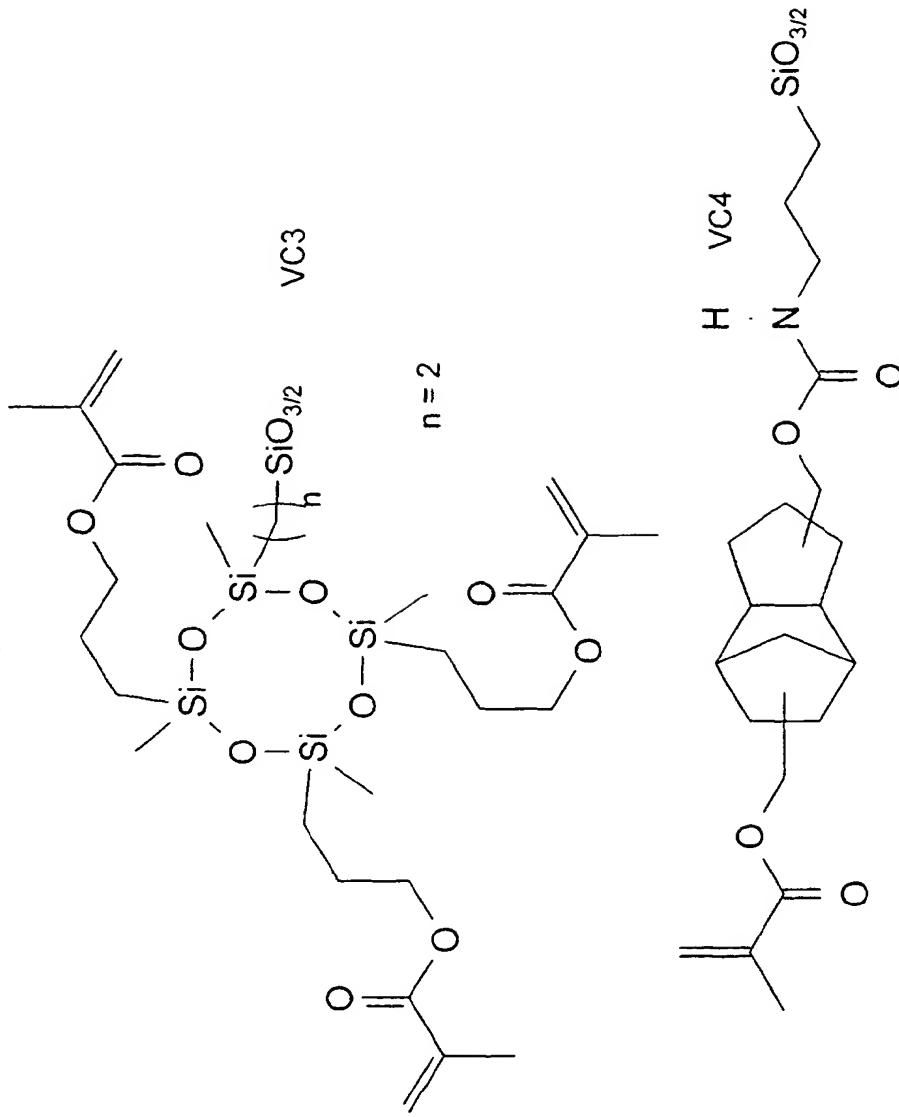




4	Cokondensat aus Verbindungen VC1 und VC2	24	410
<b>Co-Hydrolysat/Kondensat aus:</b> 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetra-methylcyclotetrasiloxan und 2,2-[Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-4-methacrylat-4'-(3-trimethoxysilyl-1-carbamat)]			



5	Cokondensat aus Verbindungen VC4 und VC4	18	340
<b>Co-Hydrolysat/Kondensat aus:</b> 1-(Trimethoxysilylethyl)-3,5,7-tris(3-methacryloxypropyl)-1,3,5,7-tetra-methylcyclotetrasiloxan und Bis-(hydroxy-methyl)-tricyclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]decane-meth-acrylat-(3-trimethoxysilyl-1-carbamat)			



In einem 100-mL-Laborkneter wurden die pastenförmigen Zubereitungen gemäß den Patentbeispielen 1 bis 9, deren Zusammensetzungen in Tabelle 2 beschrieben sind, hergestellt.

Die Zubereitungen wurden hinsichtlich Druckfestigkeit sowie Biegefestigkeit und E-Modul gemäß DIN ISO 4049 charakterisiert.

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch 40 Sekunden Bestrahlung der in Formen eingebrachten pastenförmigen Zubereitungen mit dem Lichtgerät Ellipar II der Firma ESPIE Dental AG, Deutschland.

Die Prüfkörper wurden nach der Entformung für einen Zeitraum von 24 Stunden in deionisiertes Wasser bei 36°C eingelagert und danach die mechanischen Eigenschaften ermittelt.

# DE 198 60 361 A 1

Durch Bestimmung der Dichten der pastenförmigen Zubereitungen und der ausgehärteten Massen nach der Auftriebsmethode wurde der bei der radikalischen Polymerisation eintretende Volumenschrumpf festgestellt.

Eine Zusammenstellung der an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Erfindungsbeispielen 1 bis 9 ermittelten Eigenschaftswerten enthält Tabelle 3.

5

## Vergleichsbeispiel 1

Die Herstellung und Charakterisierung der Vergleichs-Zubereitung erfolgt wie bei den Patentbeispielen vorstehend beschrieben.

Tabelle 2 enthält die Zusammensetzung der pastenförmigen Zubereitungen gemäß Vergleichsbeispiel. Die Ergebnisse der Ermittlung der Eigenschaftswerte sind in Tabelle 3 enthalten. Die erfundungsgemäßen Zubereitungen zeigen gegenüber der Vergleichszubereitung einen deutlich erniedrigten Volumenschrumpf bei etwa gleichen Werten der mechanischen Fertigkeit.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

**Tabelle 2**

Zusammensetzung der pastenförmigen Zubereitungen gemäß den Patentbeispielen 1 bis 9 und des Vergleichsbeispiels 1

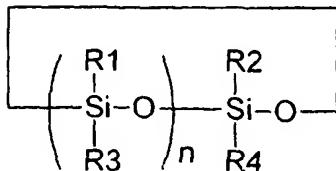
Bestandteil	Vergleichs-beispiel	Patentbeispiele-Nr.							
		1	2	3	4	5	6	7	
Anteile in Gew.-%									
Organisch-/anorganisches Prepolymer lt. Tabelle 1									
OAP 1	---	8,33	2,73	1,82	3,57	6,13	---	---	
OAP 2	---	5,56	3,78	1,27	---	7,81	7,31	9,23	
OAP 3	---	---	4,3	---	---	1,73	1,02	---	
OAP 4	---	---	---	3,42	---	1,31	---	0,71	
OAP 5	---	---	---	---	4,37	---	2,73	---	
Quartzpulver, mittlere Teilchengröße 1,5 Mikrometer, silanisiert	46,13	79,3	81,2	48,7	81,7	48,8	70,7	77,7	
Strontiumsilikat-Glas, mittlere Teilchengröße 1,2 Mikrometer, silanisiert	30,17	---	---	30,1	---	30,7	10,08	---	
2,2-Bis-(3-hydroxypropoxyphenyl)-propandimethacrylat	7,51	6,92	---	---	2,99	---	3,04	---	
2,2-Bis-(2-hydroxypropoxyphenyl)-propandimethacrylat	---	---	---	---	---	7,12	---	---	
7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-dioldimethacrylat	---	3,74	---	10,82	---	---	6,73	9,87	
2,2-Bis-(2-hydroxyethoxyphenyl)-propandimethacrylat	---	1,27	---	---	---	1,37	4,13	---	
Bis-acryloyloxyethyltricyclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]decan	15,71	---	10,13	---	6,61	2,43	3,56	---	
2,2'-(3-Methoxypropylnitrilo)diethanoldimethacrylat	0,41	0,36	0,32	0,41	0,38	0,37	0,32	0,31	
1,7,7-Trimethyl-bicyclo-[2,2,1]-heptandion-2,3	0,07	0,08	0,06	0,07	0,06	0,08	0,07	0,09	
							0,07	0,06	

**Tabelle 3**  
**Zusammenstellung der Eigenschaftswerte, ermittelt an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Patentbeispielen 1 bis 9 sowie Vergleichsbeispiel 1 (Tabelle 2)**

<b>Eigenschaft</b>	<b>Vergleichsbeispiel</b>	<b>Patentbeispiele- Nr.</b>								
		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Druckfestigkeit / Mpa	423	422	435	417	442	445	427	418	401	419
Biegefestigkeit / Mpa DIN ISO 4049	115	102	112	107	119	121	117	109	116	117
Elastizitätsmodul / Mpa	8312	8273	8083	7317	7918	8132	8615	7613	7513	7916
Volumenschrumpf / % nach der Auftriebsmethode	3,49	2,42	2,27	2,57	2,21	2,29	2,51	2,31	2,19	2,24

## 1. Cyclische Sol-Gel-kondensierbare Siloxane der allgemeinen Formel (1):

5



10

in welcher bedeuten:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Fluoralkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Cycloalkyl mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 12 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen.

15

R<sup>3</sup>: H, R<sup>5</sup>Z,R<sup>4</sup>: R<sup>6</sup>(A-R<sup>6</sup>)<sub>n</sub>SiX<sub>a</sub>R<sup>7</sup><sub>b</sub>.

20

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>: Alkylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Alkenylen linear oder verzweigt mit 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, Cycloalkylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Cycloalkenylen mit 3 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 C-Atomen, Alkarylen mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen mit bis zu 3 Heteroatomen aus der Gruppe O, N, S.

25

R<sup>7</sup>: Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, Alkylaryl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen, Arylalkyl mit 6 bis 24, bevorzugt 6 bis 18 C-Atomen.

30

Z: ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung oder mindestens einer Epoxid-Funktion und mindestens 4 bis 50 Kohlenstoffatomen und bis zu 10 Heteroatomen aus der Gruppe O, N und S, wobei Z vorzugsweise OC(O)CH=CH<sub>2</sub>, OC(O)C(Me)=CH<sub>2</sub>, Vinylcyclopropyl, Norbornenyl, Oxetanyl, 3,4-Epoxyhexyl und Alkenyl linear oder verzweigt mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen ist, A: O, S, NHCOO, NHCOONR<sup>8</sup>, OC(O)NH, OC(O), C(O)O.

35

X: H, Halogen, Hydroxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, NR<sup>8</sup><sub>2</sub>, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, wobei die Acyl-, Alkyl- und Alkoxyreste 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome aufweisen.

R<sup>8</sup>: H, Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 7 C-Atomen, Aryl mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen,

n: 2 bis 16, bevorzugt 2 bis 10,

a: 1, 2 oder 3,

b: 0, 1 oder 2,

mit der Maßgabe, daß a + b = 3, und

c: 0 oder 1.

## 2. Polysiloxane, erhältlich durch Sol-Gel-Kondensation von

40

A1. Monomeren nach Anspruch 1 bzw. Präkondensaten der Sol-Gelkondensierbaren cyclischen Siloxane nach Anspruch 1 zu 60 bis 100 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

A2. und gegebenenfalls organischen Sol-Gel-kondensierbaren Monomeren zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

A3. und/oder gegebenenfalls einer oder mehrerer Sol-Gel-kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Aktiniden zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1, A2 und A3,

wobei die Summe der Mengen aus A2 und A3 40 Mol-% nicht überschreiten darf und die Mengen von A1, A2 und A3 sich zu 100 Mol-% ergänzen müssen.

3. Polysiloxane, erhältlich durch Sol-Gel-Kondensation von Monomeren nach Anspruch 1 bzw. Präkondensaten der Sol-Gel-kondensierbaren cyclischen Siloxane nach Anspruch 1.

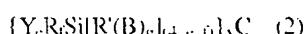
## 4. Polysiloxane, erhältlich durch Sol-Gel-Kondensation von

50

A1. Monomeren nach Anspruch 1 bzw. Präkondensaten der Sol-Gelkondensierbaren cyclischen Siloxane nach Anspruch 1 zu 60 bis 100 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1 und A2,

A2. und gegebenenfalls organischen Sol-Gel-kondensierbaren Monomeren zu 0 bis 40 Mol-%, bezogen auf das Kondensat aus A1 und A2,

wobei die Vertreter der Komponente A2 der Formel (2) folgen:



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

60

Y: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder -NR<sup>8</sup><sub>2</sub>;

R: Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R': Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen;

R": Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

B: O, S, PR<sub>3</sub>, POR, NHCOO oder NHCOONR<sup>8</sup>;

65

C: geradkettiger oder verzweigter oder cyclischer oder polycyclischer organischer Rest, der mindestens eine C=C-Doppelbindung aufweist, aus 5 bis 70 besteht und 0 bis 20 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S aufweist;

c: 1, 2 oder 3;

f: 0, 1 oder 2;

# DE 198 60 361 A 1

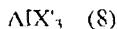
g: 0 oder 1;

x: eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung C minus 1 entspricht bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung C ist, wenn g = 1 und B für NHC(O)O oder NHC(O)NR" steht.

5. Harze, erhältlich durch partielle oder vollständige Hydrolyse der Gruppen X von Vertretern der Siloxane nach Anspruch 1 und anschließender partieller oder vollständiger Kondensation unter fakultativer partieller oder vollständiger Absättigung der verbliebenen Si-OH-Gruppen mit R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>Si-Gruppen, wobei R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen bedeuten.

6. Cokondensate der partiell oder vollständig hydrolysierten Siloxane nach Anspruch 1 mit Vertretern der Klasse A3, insbesondere mit Si-, Ti- oder Zr-Alkoxiden und/oder mit substituierten Monoalkyltrialkoxy silanen.

10. Polykondensate nach Anspruch 2 mit hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen gemäß Komponente A3 nach der allgemeinen Formel (8):

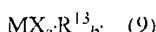


5

in der die Reste X', die gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Alkoxy carbonyl und Hydroxy.

15. Polykondensate nach den Ansprüchen 2 oder 6 mit hydrolysierbaren Titan- und Zirkoniumverbindungen gemäß Komponente A3 der allgemeinen Formel (9):

15



20

in der M Ti oder Zr bedeutet und X, R<sup>13</sup>, a' und b' wie im Falle der allgemeinen Formel (7) definiert sind, wobei bevorzugt a' gleich 4 ist.

25. Herstellung cyclischer Sol-Gel-kondensierbare Siloxane nach Anspruch 1 durch katalytische einmalige Umsetzung von Cyclosiloxanen mit alkenisch ungesättigten Di- oder Trialkoxy silanen und anschließender Absättigung der verbliebenen Si-H-Funktionen mit zwei- oder mehrfach-ungesättigten organischen Verbindungen, jeweils durch Hydrosilylierung.

30. Verwendung cyclischer Sol-Gel-kondensierbarer Siloxane nach Anspruch 1, von Polysiloxanen nach den Ansprüchen 2, 3 oder 4, von Harzen nach Anspruch 5, von Cokondensaten nach Anspruch 6 und von Polykondensaten nach den Ansprüchen 7 oder 8 zur Herstellung von Dentalmassen.

11. Dentalmassen, enthaltend

(A) 0,1 bis 40, bevorzugt 5 bis 15 Masseteile cyclische Sol-Gelkondensierbare Siloxane nach Anspruch 1 und/oder Polysiloxane nach Anspruch 2 und/oder Harze nach Anspruch 3 und/oder Cokondensate nach Anspruch 4,

35

(B) 0 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Masseteile von mindestens einem Co-Monomer.

(C) 40 bis 90, bevorzugt 75 bis 88 Masseteile feinteilige anorganische und/oder organische Füllstoffe,

(D) 0,1 bis 5 Masseteile eines Initiatorsystems, das zur Bildung freier Radikale befähigt ist,

(E) 0 bis 20 Masseteile Modifikatoren, wie Thixotropiemittel, Farbstoffe, Stabilisatoren,

wobei die Summe der Masseteile 100 beträgt.

40

25

45

50

55

60

65

- Leerseite -